Aus dem Laboratorium für Materialkunde und Metallurgie der technischen Abteilung des Zahnärztlichen Instituts der Universität Berlin
Leiter: Prof. Dr. Schoenbeck.

Korrosionserscheinungen
an Aluminium und Aluminiumlegierungen durch Wasserstoffsuperoxyd.

Auszug aus der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Würde eines
Doktors der Zahnheilkunde
genehmigt von der medizinischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität in Berlin.

Von

Rudolf Jancke

Zahnarzt in Berlin.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

TAG DER PROMOTION: 22. 2. 21

Dekan: Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Killian.
Referent: Prof. Dr. Schoenbeck.
Korreferent: Prof. Dr. Schroeder.

354

Die vielseitige Verwendbarkeit des Aluminiums in Technik und Industrie hat schon vor einer Reihe von Jahren zu erfolgreichen Versuchen geführt, dieses Metall auch für zahnärztliche Zwecke zu verarbeiten.

Ein wunder Punkt blieb jedoch die nicht unbedingt zureichende chemische Haltbarkeit. Durch zahlreiche Versuche ist festgestellt worden, daß der Grund dafür in der Verunreinigung des bisher dargestellten Aluminiums mit Eisen und Silizium zu erblicken ist.

Die Anwesenheit von Fe und Si ist bezüglich der chemischen Widerstandsfähigkeit des Aluminiums von besonderer Bedeutung. Schon Pfaff weist im Anschluß an seine mit Aluminium ausgeführten Versuche[1]) darauf hin, daß ein Chloride und Sulfate enthaltende Lösung das Aluminium beträchtlich angreife.

Des ferneren hat man festgestellt, daß die Bearbeitung des Metalles von Bedeutung für dessen Haltbarkeit ist, indem nämlich gezogenes oder gewalztes Aluminium erheblich weniger widerstandsfähig ist als gegossenes.

Aehnliche Resultate ergaben die Untersuchungen von Guillet[2]) bezüglich der Angreifbarkeit des Aluminiums durch organische Säuren. Die Löslichkeit des Aluminiums wuchs mit steigendem Kupfergehalt.

Auch Boes und Weyland[3]) kamen durch ähnliche Versuchsarbeiten zu dem gleichen Resultat in bezug auf Kupfer und Nickel, wobei Weyland allerdings betont, daß bei der von Schröder empfohlenen Gußlegierung mit 2 % Kupfer die chemische Widerstandsfähigkeit zwar um ein Geringes vermindert würde, die physikalischen Eigenschaften aber so sehr gesteigert seien, daß der Quotient physikalische Widerstandsfähigkeit : chemische Angreifbarkeit unbedingt zu Gunsten der Al-Cu-Legierung spräche.

Diese Frage ist des weiteren von Wenzel[4]) einer eingehenden Prüfung unterzogen worden.

---

1) Band II der Sitzungsberichte des IV. Internatl. Kongresses zu St. Louis.

2) Reinglas: Chemische Technologie der Legierungen.

3 Zeitschrift für Nahrungs- und Genußmittel 1915, S. 300.

Wenzel hat noch die Widerstandsfähigkeit der Schröderschen Al-Cu-Legierung in verschiedenen Elektrolyten untersucht.

Unterzieht man nun die elektrolytischen Vorgänge in der Mundhöhle einer eingehenden Betrachtung, so muß man berücksichtigen, daß der als Elektrolyt auftretende Speichel ein dauernd sich erneuerndes Medium darstellt, dessen Beschaffenheit von den verschiedensten Einflüssen, der Art der aufgenommenen Nahrung, der Gärungsvorgänge, der Speichel- und Schleimdrüsensekretion abhängig ist. Ein Umstand, der bisher weniger gewürdigt zu sein scheint, ist auch die Rolle, welche die zur Desinfektion oder Medikation eingebrachten Chemikalien dabei spielen. Eines der wichtigsten und am meisten gebrauchten Desinfizientien ist das Wasserstoffsuperoxyd. Sein Einfluß auf die Haltbarkeit von Dauerprothesen — speziell solchen aus Aluminium — dürfte daher von einer gewissen Bedeutung sein.

Schon Droste[5]) hatte die Bemerkung gemacht, daß mit Wasserstoffsuperoxydlösung gefüllte Aluminiumgefäße schon nach wenigen Stunden Korrosionserscheinungen zeigten.

Des weiteren hat Eichholz[6]) ausgedehntere Versuche über die Einwirkung solcher Lösungen auf eine Reihe von Metallen (Fe, Ag, Ni, Cu) gemacht, ohne sich jedoch auf genauere quantitative Bestimmungen einzulassen. Aus Späterem wird zu ersehen sein, inwiefern die mit Wasserstoffsuperoxydpräparaten in bezug auf Aluminium angestellten Versuche von den Resultaten abweichen, die man nach den Eichholzschen Feststellungen, besonders bezüglich des Perhydrols, welches sich in allen Fällen als nicht angreifend erwiesen hatte, erwarten sollte.

Die in sechs verschiedenen Handlungen bezogenen Proben von H_2O_2 wurden zunächst qualitativ untersucht. Baryumhydrat fällte weißes in HCl unlösliches Baryumsulfat, womit Schwefelsäure festgestellt war. Silbernitrat fällte weißes in Ammoniak lösliches Chlorsilber, wodurch das Vorhandensein von Salzsäure festgestellt war.

Die gleichen Analysen an Perhydrol von Merck (Darmstadt) ergaben für das Präparat in Tropenpackung (Glasflasche) die Anwesenheit von Salzsäure, welche zu dem Zweck zugesetzt werden mußte, um das das H_2O_2 zersetzende Alkali des Glases zu neutralisieren. In dem Präparat in Inlandspackung (Paraffinflasche) ließ sich mit den vorgenannten Reagentien Säure nicht nachweisen, jedoch ergab die Probe

---

[4]) Ueber die Haltbarkeit der Schröderschen Aluminium-Legierung gegenüber Elektrolyt-Einfluß und ihre metallographische Bewertung. Dissertation 1919.

[5]) Deutsche Zahnärztliche Zeitung 1913, Nr. 48.

[6]) Medizinische Klinik 1913, Nr. 51.

mit Lakmuspapier die Anwesenheit einer — vielleicht organischen — Säure in geringster Menge.

Die quantitative Säurebestimmung durch Titration mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge ergab für 10 ccm der 3-proz. H_2O_2-Lösungen einen Verbrauch von 0,5 ccm Lauge, für Perhydrol (Tropenpackung) die Hälfte. Bei Perhydrol in Paraffinflaschen konnte auch quantitativ Säure nicht nachgewiesen werden.

Die eigentliche Versuchsanordnung wurde in der Weise durchgeführt, daß Plättchen von poliertem bzw. unpoliertem Erbslöhschen Aluminium eine Woche lang im Brutschrank der Wirkung von 3-proz. bzw. 1,5-proz. H_2O_2-Lösungen ausgesetzt wurden. Die Plättchen wurden vor und nach dem Versuch auf der Milligrammwage gewogen, um die Menge des gelösten Metalles festzustellen. Hierbei stellte sich indessen heraus, daß die auf dem Metall haftende Hydratschicht so fest saß, daß ihre restlose Entfernung ohne Verminderung des intakt gebliebenen Metalles nicht möglich war. Hieraus erklärt sich die stellenweise auftretende Gewichtszunahme während des Versuches, und es muß daraus geschlossen werden, daß die auf diesem Wege ermittelten Gewichtsverluste jedenfalls bedeutend hinter den wahren Werten zurückbleiben. Sie betrugen im Durchschnitt für poliertes Metall 2,5 %, für unpoliertes 1 %. Die genauen Einzelwerte sind aus folgender Tabelle zu ersehen.

	1. Sorte	2. Sorte	3. Sorte	4. Sorte	5. Sorte	6. Sorte	H_2O_2
Gewichtsverlust %	–	1.03	1,02	–	0.09	1.50	Unpoliert 3% Lösung
Säureverlust %	[illegible]0	87	100	50	62	100	
Gewichtsverlust %	0 75	1 20	0 96	1 55	1.03	1.25	Unpoliert 1.5% Lösung
Säureverlust %	100	100	100	100	100	100	
Gewichtsverlust %	2.02	2 33	1 39	3.22	2.72	–	Poliert 3% Lösung
Säureverlust %	100	100	100	100	100	100	
Gewichtsverlust %	1.67	2.64	1.41	2.38	1.76	1.68	Poliert 1.5% Lösung
Säureverlust %	100	100	100	100	100	100	
Gewichtsverlust %	0.57	Perhydrol Tropenpackung in 3% Lösung					
Säureverlust %	100						
Gewichtsverlust %	0.59	Perhydrol Inlandspackung in 3% Lösung					
Säureverlust %	–						

Der in der Lösung befindliche Niederschlag wurde abfiltriert und mit HCl aufgenommen. Auf Ammoniak fiel wieder flockiges Aluminiumhydrat, durch Rhodankalium und die Berlinerblaureaktion wurde Eisen nachgewiesen.

Alsdann wurde der Säureverlust durch erneute Titration mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge ermittelt. Das Resultat geht aus der Tabelle hervor. Der Säureverlust von 50—80 % bei unpoliertem Metall gegen durchweg 100 % bei poliertem beweist einwandfrei den Einfluß der mechanischen Bearbeitung auf die Korrosionserscheinungen. Bei der 1½-proz. H_2O_2-Lösung konnte dieser Unterschied nicht auftreten, weil von vornherein gegen die 3-proz. Lösung nur eine Säuremenge von 50 % vorhanden war, die durchweg restlos verbraucht worden ist.

Ein weiterer Versuch sollte der Feststellung dienen, wie sich im Vergleich zum ersten gegossenes Aluminium verhalten würde und welchen Einfluß ferner ein Kupferzusatz ausübe. Die Probestücke wurden aus Erbslöhschem Reinaluminium und Schröderschem Gußmetall hergestellt, im übrigen der Versuch genau wie der erste ausgeführt. Ein Metallverlust durch Wägung war nicht feststellbar, da der Hydratniederschlag an der rauhen Oberfläche der Gußstücke so fest und reichlich haftete, daß durchweg Gewichtszunahme auftrat. Die Titration ergab einen Säureverlust von überall 100 %. Die Lösung ergab durch das Alkali des Glases sofort auf Zusatz des Indikators (Phenolphthalein) Farbenumschlag. Der Niederschlag zeigte positive Reaktion auf Al und Fe und bei Gußmetall auch auf Cu (Trommer).

Bei den bisherigen Versuchen war ein konstantes Verhältnis zwischen Elektrolyt und Metall zu Grunde gelegt worden. Um den praktischen Verhältnissen im Munde durch das Experiment tunlichst nahe zu kommen, wurde ein weiterer Versuch in der Weise angestellt, daß die Probestücke täglich einmal 15 Minuten lang in einer 3-proz. H_2O_2-Lösung geschüttelt, dann aus dieser Lösung herausgenommen und in physiologischer Kochsalzlösung bis zum nächsten Tage im Brutschrank gehalten wurden. Diese Anordnung wurde eine Woche lang durchgeführt. Das Schütteln mit der jedesmal neu angesetzten H_2O_2-Lösung sollte einer Spülung des Mundes gleichkommen, die Kochsalzlösung bei 37 Grad Cels. die Einwirkung eines normalen neutralen Speichels auf die Aluminiumprothese ersetzen. Der Gewichtsverlust der Plättchen betrug nach Ablauf der Versuchswoche ohne Berücksichtigung des durch die Hydratschicht bedingten Wiegefehlers bei den vier angesetzten Versuchen 0,39 %, 0,42 %, 0,51 %, 0,40 % (Perhydrol), was einen Durchschnitt von 0,43 % entspricht.

Das Resultat der vorbeschriebenen Versuche besteht in der Feststellung, daß das Aluminium in jeder der Versuchs-

lösungen bis zu einem gewissen Grade löslich ist, auch in dem säurefreien Perhydrol, ferner, daß die Lösungstendenz durch Säure und Kochsalz erheblich gesteigert wird. Es wurde nunmehr noch eine weitere Versuchsreihe in der Weise ausgeführt, daß die Probestücke aus Reinaluminium in Leitungswasser, destilliertem Wasser und 0,9-proz. Kochsalzlösung eine Woche lang im Brutschrank beobachtet wurden.

Nach Ablauf der Versuchszeit zeigten alle drei Gläser einen deutlich wahrnehmbaren Niederschlag der charakteristischen bläulich-weißen Aluminiumhydratflocken, die Kochsalzlösung bei weitem am stärksten, das destillierte Wasser noch eben wahrnehmbar. Immerhin aber bleibt festzustellen, daß selbst chemisch reines Wasser bei erhöhter Temperatur nach längerer Zeit das Aluminium angreift. Der Gewichtsverlust der Plättchen betrug 0,05—0,07 %.

Für die Praxis erscheint durch die angestellten Versuche die Tatsache sichergestellt, daß die Verwendung von H_2O_2 vor allem als mit Säure versetztes Hydrogenium peroxydatum des Handels die Haltbarkeit von Aluminiumprothesen gefährdet.

Ohne die bisher in der Praxis mit Aluminiumprothesen gemachten günstigen Erfahrungen in Zweifel ziehen zu wollen, liefern doch immerhin die vorstehenden Untersuchungen einen Beweis für die Richtigkeit der bereits von Pfaff gemachten Erfahrungen. Bezüglich der Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd als Mundpflegemittel oder zur Medikation ist bei Patienten mit Aluminiumprothesen Vorsicht geboten, will man die bereits vorhandene Korrosion durch die Mundflüssigkeit nicht bedenklich erhöhen. Wenn überhaupt, so darf nur eine aus säurefreiem Perhydrol hergestellte Lösung benutzt werden.

Druck:
Berlinische Verlagsanstalt
G. m. b. H.
Berlin NW 23, Claudiusstr. 15.